DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

BEST AVAILABLE COPY

Image available 02613663 SUPERCONDUCTING CERAMICS

PUB. NO.:

63-230563 [JP 63230563 A]

PUBLISHED:

September 27, 1988 (19880927)

INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:

62-063390 [JP 8763390]

FILED: -----

-March 18, 1987 (19870318)

INTL CLASS:

[4] C04B-035/00; C01G-003/00; H01B-012/00

JAPIO CLASS:

13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2

(INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 41.5 (MATERIALS

-- Electric Wires & Cables)

JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)

JOURNAL:

Section: C, Section No. 561, Vol. 13, No. 24, Pg. 121,

January 19, 1989 (19890119)

ABSTRACT

PURPOSE: To easily obtain the titled low-cost ceramic, by using a mixture composed of oxides or carbonates of four specific kinds of elements as starting raw material and subjecting the material o compression, preliminary baking, pulverization, compression, tableting and main baking treatment.

CONSTITUTION: Fine powder mixture composed of oxide or carbonate of two or more kinds of elements selected from Y, Gd, Yb, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Sc and other lanthanoids (e.g. a mixture of Y (sub 2) O (sub 3) and Yb (sub 2) O (sub 3)), oxide or carbonate of Ba, Sr, Ca or Mg (e.g. BaCO (sub 3)) and oxide or carbonate of Cu each having a purity of >=99.95% is used as a starting raw material, compression molded and preliminarily baked. The baked product is pulverized, compression molded into tablets, oxidized in air e.g. at 500-1,000 deg.C and subjected to main baking treatment for 10-50hr to obtain the titled ceramics of formula (A is >=2 kinds of elements selected from the above lanthanoids, etc.; B is Ba, Sr, Ca or Mg; x=0.01-0.3; y=1.3-2.2; z=2.0-4.0).

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭63-230563

@Int_Cl_4	識別記号	庁内整理番号		❸公開	昭和63年(1988) 9月27日
C 04 B 35/00 C 01 G 3/00 H 01 B 12/00	Z A A Z A A Z A A	7412—4G 7202—4G 7227—5E	審査請求	未請求	発明の数 1 (全3頁)

図発明の名称 超電導セラミツクス

②特 願 昭62-63390

愛出 願 昭62(1987)3月18日

発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー

研究所内

①出 願 人 株式会社 半導体エネ

ルギー研究所______

神奈川県厚木市長谷398番地

明细 包

1. 発明の名称

超電導セラミックス

2.特許請求の範囲 --

(A1-x Bx)yCuOz x=0.01~0.3, y=1.3 ~ 2.2, z=2.0 ~ 4.0 を有し、AはY(イットリューム), Gd(ガドリニューム), Yb(イッテルピューム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルピウム), Dy(ジスプロシウム), Ho(ホルミウム), Er (エルピウム), Ta(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドより選ばれた少なくとも2種類の元素よりなり、BはDa(バリューム), Sr(ストロンチューム), Ca(カルシューム) またはMg(マグネシューム) より選ばれた超電路性を有するセラミックス。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電路材料に関す

る.

本発明はKaNiFa型の超電導を呈する材料に関する。

「従来の技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN、Nb₃Ge,Nb₃Ga 等の合金またはNb₃(Als. *Ges. *) 等の三元素化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらのTc(超電導臨界温度) オンセットは25°K までであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初IBMのチューリッと研究所よりBa-La-Cu-O(バラクオ)系酸化物高温超電導体として報告され、さらにLSCO(第二銅酸ーランタンーストロンチューム)として知られてきた。

「従来の問題点」

しかし、これら敵化物セラミックスの超電導の可能性はペルプスカイト型の構造を利用しているもので、そのTcも30°K がその限界であった。

このため、このtco をさらに高くし、望むべく

特開昭63-230563(2)

は液体窒素温度(77 °K) またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、 K.NiF.型を構成すべき素材を探し求めた。その結 果、Tcオンセットも50~107 °K にまで向上させ 得ることが明らかになった。

本発明の超電源性セラミックスは(A_{1-x} 8x)yCu02x=0.01~0.3、y=1.3~2.2、z=2.0~4.0で一般的に示し得るものである。A はイットリューム族より選ばれた元素を少なくとも 2 種類用いている。イットリューム族とは理化学辞典(岩波書店 1963年4月1日発行)によればY(イットリューム)、Gd(ガドリニューム)、Yb(イッテルビューム)、Eu(ユーロピウム)、Tb(テルピウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Lu(ルテチウム)、Sc(スカンジウム) およびその他のランタノイドを用いる。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを I 分子内 で I 層またはそれを対称構造の 2 層構造とし、こ の層の扱外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。このため、 K_zNiP_a構造またはそれを変形した2層ペルプスカ イト構造を前提としている。

かかる構造においては、銅の6ケの原子をより 層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやす くするため、本発明構造における(A_{1-x} 8x)yCuO₂ におけるA. Bの選ばれる元素が重要である。特 にAの元素をイットリューム族の元素とし、それ を少なくとも2種類用いることにより、よい 多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、 ではその結晶粒界でのパリアをより消失させい ではとせしめた。そしてその理想は単結晶構造で ある。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物によりK_{*}NiP₄型の層構造を有する分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

「作用」

本発明のKzNiF+型のセラミック超電導素材はきわめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物を用い、これをボールミルを用い微粉末に粉砕し、混合すれば化学量論的に(A_{1-x} Bx)yCuOzのx,y,z のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るの に特に高価な設備を用いなくともよいという他の 特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

「実施例1」

本発明の実施例としてAとしてYおよびYb、B としてBaを用いた。

出発材料はYおよびYb化合物として酸化イットリューム(YaOz)、酸化イッテルピューム(Yb2Oz)、 Ba化合物としてBaCOz、調化合物としてCuO を用いた。これらは高純度化学工業株式会社より入手し 純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、x =0.15、y=2となるべく選んだ。またYとYbとの比を1:1,1:2,1:5 とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、3 Kg/cm²の荷重を加えてタブレット化(大きさ10mm + ×3mm)した。さらに酸化性雰囲気、例えば大気中で500~1000で、例えば700 でで 8 時間加熱酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉砕し、乳鉢で混合した。そしてその粉末の平均粉半径が10μm以下の大きさとなるようにした。

さらにこれをカプセルに封入し5 Kg/cm²の圧力 でタブレットに加圧して成型した。

次に500~1000で、例えば900 での酸化物雰囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を10~50時間、例えば15時間行った。

このタブレットはペルプスカイド構造が主として観察されるが、KaNiPa型構造も同時に観察された。

次にこの試料を酸素を少なくさせた0x-Ar 中で加熱(600~1100℃,3~30時間、例えば800 ℃、20

特開昭63-230563(3)

時間)して、還元させた。するとKiNiF4型の標準 がより顕著に観察されるようになった.

べた。するとTcオンセットとして105 °K,Tcoと して73°K を観察することができた。

「実施例2」

この実施例としてAとしてGaおよびYを1:1 で その酸化物を混合した。BとしてBaを用いた。出 発材料は酸化ガリュームおよび酸化イットリュー ムを、BaとしてBaCO。、また銅化合物としてCuO を用いた。その他は実施例1と同様である。

Tcオシセットとして73°K、Tco として59°K を得ることができた。

「実施例3」

実施例1において、AとしてY,Ybに加えNb:Os を20~30%加えた。するとTcオンセットをさらに 3~5 ℃ も向上させることができた。

本発明において、イットリューム族(Y, Eu, Ga, T b, Dy, Ho, Er, fm, Yb, Lu. Sc.) の元素およびその他の ランタノイドを酸化物として出発材料として用い

て複合材料セラミックスとしても有効である。特 にこれらより選ばれた材料を(Ai-x Bx)yCuOzで示 この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調・--される一般式のAの一部に加えることはTcをさら に5~10°K も向上させる効果があった。

> 本発明はその他の材料であるBとして、Sr.Ca を用い得る。その概要は実施例1と概略同様であ る。

「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされ ていたセラミック超電導体を作ることができるよ うになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する 工程により、初期状態でのそれぞれの出発材料の 化合物を到達材料、即ち(A:-x Bx)yCuOzで示され る材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到連材料の化合物を再び微粉末化す ることにより、一度形成された到達材料を含む化 合物中に混入した。出発材料の化合物をより完全 に除去する効果を有し、加えて最終完成化合物中 に、ポイド等の空穴の存在をより除去することが

できるものと推定される。

また本発明の分子式で示される超電導セラミッ クスはその超電導の推定メカニズムとして、網の 一酸化物が構造において層構造を有し、その層構造 も一分子内で一層または2層構成を有し、その層 内をキャリアが超電導をしているものと推定ささ ns.

本発明の実施例は、タブレットにしたものであ る。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成 または本焼成の後の粉末を溶媒にとかし、基板等 にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰 囲気で焼成し、さらにその後還元性雰囲気で本焼 成をすることによって、薄膜の超電導セラミック スとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作るこ とができるようになった。

本発明は(A_{1-x} B_x)y'Cu_zOz y'=2.6 ~4.4.z' =4.0 ~8.0 と同等であることはいうまでもない。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所 代表者 山 崎